



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

DISEÑO DE UN SISTEMA ACOPLADO DE REACTORES QUE PERMITE ALTERNAR ETAPAS OXIDATIVAS Y REDUCTIVAS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

**MEMORIA PRESENTADA POR:
*JORGE MIQUEL SANCHÍS***

GRADO DE

Ingeniería química

Convocatoria de defensa: [Septiembre del 2019]

Resumen

La emisión de contaminantes emergentes es una problemática a nivel mundial porque los tratamientos convencionales no aseguran la eliminación de estos, por lo que se buscan nuevas formas de depuración de aguas.

Uno de los tratamientos que más se están investigando son los Procesos avanzados de oxidación (AOP) que producen radicales muy oxidativos como son los hidroxilo (OH^\bullet). Dentro de estos destaca el método Foto-Fenton el cual utiliza la radiación solar como fuente de energía para la degradación de contaminantes junto a peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Además, existen los procesos reductivos, estos son capaces de eliminar o degradar los contaminantes que los procesos AOP no pueden, el método más atractivo en esta parte es el hierro cero valente (ZVI). Una opción interesante es juntar ambos, donde el proceso reductivo degrade el contaminante hasta un nivel donde el proceso oxidativo sea capaz de eliminarlo.

En este proyecto, se ha diseñado y montado un reactor de lecho fijo en el que se produce la reducción del contaminante y se ha acoplado a un reactor oxidativo tipo CPC para combinar los dos procesos y se ha observado su funcionamiento para que pueda ser estudiado en un futuro próximo como fuente de investigación.

Resum

L'emissió de contaminants emergents és una problemàtica a nivell mundial perquè els tractaments convencionals no asseguren l'eliminació d'aquests, de manera que es busquen noves formes de depuració d'aigües.

Un dels tractaments que més s'estan investigant són els Processos avançats d'oxidació (AOP) que produeixen radicals molt oxidatius com són els hidroxil (OH^\bullet). Dins d'aquests destaca el mètode Foto-Fenton el qual utilitza la radiació solar com a font d'energia per a la degradació de contaminants al costat de peròxid d'hidrogen (H_2O_2).

A més, hi ha els processos reductius, aquests són capaços d'eliminar o degradar els contaminants que els processos AOP no poden, el mètode més atractiu en aquesta part és el ferro zero lent (Zvi). Una opció interessant és ajuntar els dos, on el procés reductiu degradi el contaminant fins a un nivell on el procés oxidatiu sigui capaç de eliminar-lo.

En aquest projecte, s'ha dissenyat i construït un reactor de llit fix en què es produeix la reducció del contaminant i s'ha acoblat a un reactor oxidatiu tipus CPC per combinar els dos processos i s'ha observat el seu funcionament perquè a que pugui ser estudiat en un futur pròxim com a font d'investigació.

Abstract

The emission of emergent pollutants is a worldwide problem because conventional treatments do not ensure their elimination, so new ways of water purification are sought.

One of the treatments that are being investigated are Advanced Oxidation Processes (AOP) that produce very oxidative radicals such as hydroxyl (OH^\bullet). Among these, the Foto-Fenton method stands out, which uses solar radiation as a source of energy for the degradation of pollutants with hydrogen peroxide (H_2O_2).

In addition, there are reductive processes, these are capable of eliminating or degrading contaminants that AOP processes cannot, the most attractive method in this part is zero-valent iron (ZVI). An interesting option is to combine both, where the reductive process degrades the contaminant to a level where the oxidative process is able to eliminate it.

In this project, a fixed bed reactor has been designed and assembled in which the reduction of the pollutant occurs and has been coupled to a CPC oxidative reactor to combine the two processes and its operation has been observed so that it can be studied in a near future as a source of research.

Índice

1	Introducción	7
1.1	El agua y su contaminación	7
1.2	Contaminantes emergentes	9
1.3	Tratamientos convencionales para las aguas residuales	9
1.3.1	Pretratamiento y tratamiento primario	10
1.3.2	Tratamiento secundario	11
1.3.3	Tratamiento terciario	11
1.4	Tratamientos alternativos para la depuración de aguas residuales	12
1.4.1	Reactores Biológicos de Membrana (MBR)	12
1.4.2	Tratamiento electroquímico	13
1.4.3	Procesos avanzados de oxidación (AOP)	15
1.5	Procesos de reducción	19
1.6	Procesos oxido-reductivos	22
1.7	Parámetros influyentes en el proceso ZVI Foto-Fenton	23
1.7.1	Influencia del pH	23
1.7.2	Dosis de H_2O_2	23
1.7.3	Concentración del foto-catalizador Fe^{2+}	24
1.7.4	Composición del agua y naturaleza del contaminante	24
1.7.5	Radiación solar	25

1.8	Sistema a escala laboratorio	25
2	Objetivos	27
3	Metodología	28
3.1	Reactivo y material	28
3.1.1	Contaminante modelo	28
3.1.2	Lana de hierro	28
3.1.3	Peróxido de hidrógeno	29
3.1.4	Disolvente	29
3.2	Métodos de análisis	30
3.2.1	Determinación de Fe por método colorimétrico	30
3.2.2	HPLC	31
3.3	Reactor Solar	31
3.3.1	CPC	31
3.3.2	Radiómetro	32
3.3.3	Parámetros del reactor solar	34
3.4	Bomba de la planta	35
3.5	Proceso de reducción a escala laboratorio	35
3.6	Reactor de lecho fijo	36
3.6.1	Diseño reactor lecho fijo	36
3.6.2	Montaje Reactor lecho fijo	39

4	Resultados	42
4.1	Caracterización de las bombas	42
4.1.1	Cálculo del caudal de la bomba de la planta	42
4.1.2	Caracterización bomba peristáltica	42
4.2	Reducción del ácido nitrobenzoico a escala laboratorio	43
4.3	Reactor solar	46
4.3.1	Tiempo de circulación y tiempo de mezcla	46
4.3.2	Cálculo del número de Reynolds	46
4.4	Diseño Reactor Reductivo	48
4.4.1	Cálculo Volumen Real Teórico	49
4.5	Ensayo ZVI planta piloto	50
4.6	Tiempo de circulación y mezcla planta piloto	53
4.7	Tratamiento reductivo-oxidativo	53
5	Conclusiones	56

Índice de figuras

1	Lista de observación de sustancias por la Comisión Europea [9]	10
2	Configuraciones de reactores biológicos de membrana	13
3	Diagrama de activación de un semiconductor	17
4	Proceso ZVI Foto-Fenton escala laboratorio [19]	26
5	Fórmula ácido 4-nitrobenzoico	28
6	Lana de hierro	29
7	Espectrofotómetro	30
8	Equipo HPLC	31
9	Reactor CPC	32
10	Plano CPC	33
11	Radiómetro	34
12	Curva característica de la bomba de la planta	35
13	Catálogo tuberías PVC [23]	38
14	Catálogo tuberías Metacrilato [24]	38
15	Tubo de PVC	40
16	Válvula y pegamento especial	41
17	Planta piloto	41
18	Reducción ácido 4-nitrobenzoico a ácido 4-aminobenzoico	43
19	Comparación reactividad nitrobenzoico y aminobenzoico	44

20	Evolución del pH durante el experimento	45
21	Evolución de las áreas durante el experimento	45
22	Evolución del ácido 4-nitrobenzoico	51
23	Gráfica HPLC ácido nitrobenzoico	52
24	Gráfica HPLC ácido nitrobenzoico y aminobenzoico	52
25	Gráfica HPLC ácido aminobenzoico	53
26	Evolución concentración del ácido 4-nitrobenzoico	55
27	Gráfica HPLC	55

Índice de tablas

1	Experimento Caudal de la planta	42
2	Tabla valores calibración de la bomba peristáltica.	43
3	Evolución del ácido nitrobenzoico en la planta piloto	44
4	Tiempo de circulación y mezcla CPC	46
5	Caudal antes de entrar al reactor de lecho fijo	47
6	Caudal después de entrar al reactor de lecho fijo	47
7	Cálculo volumen módulo reducción	48
8	Volumen y dimensiones tuberías PVC	49
9	Volumen y densidad lana de acero	49
10	Resultados método colorimétrico proceso de reducción	51
11	Tiempo de circulación y de mezcla planta piloto	53
12	Resultados método colorimétrico tratamiento oxidación y reducción	54

1 Introducción

1.1 El agua y su contaminación

El agua es para la humanidad el recurso más importante y su disponibilidad es fundamental para este ya que es necesario para realizar las actividades económicas, sociales y ambientales [1]. Estas actividades generan una cantidad de residuos los cuales son necesarios de tratar. Estos suelen ser urbanos e industriales provenientes mayoritariamente de los países más desarrollados, ya que son estos países los que tienen un mayor volumen industrial.

Para el vertido de estos residuos es necesario aplicar un tratamiento de gestión de residuos para disminuir su impacto ambiental, aunque, aún hay casos en los que estos residuos se desechan directamente al medio provocando grandes daños ambientales. Algunos de estos contaminantes son, por ejemplo, pesticidas, fertilizantes o detergentes los cuales son peligrosos para el medio ambiente si no se tratan adecuadamente [2].

Según la UNESCO un contaminante es cualquier elemento, sustancia, energía u organismo que en cantidad suficiente, en el lugar no adecuado y en el momento inoportuno, es capaz de provocar, en forma directa o indirecta, mediata o inmediata, efectos no beneficiosos al hombre o a sus recursos [3].

Es por ello, que existe un marco legal en el que se regula el tratamiento de estos contaminantes por parte de la unión europea como es la “DIRECTIVA 2000/60/CE” donde se establece un marco comunitario para la actuación de políticas en el ámbito de la calidad del agua entre los países miembros [4]. Además, se incluyen una lista de 33 contaminantes como sustancias prioritarias en el ámbito de las políticas del agua “2455/2001/CE” [5].

Es necesario una correcta disponibilidad del agua para su uso en las diferentes actividades. El mayor consumo de agua se encuentra en la agricultura donde se requiere un 66 % total del agua total donde en países que no se encuentran desarrollados este porcentaje aumenta más debido a que no tienen un gran sector industrial que también gasten agua. El agua después de ser usada

en estas actividades pueden ser contaminadas, donde ya no se pueden reutilizar a menos de que se les aplique un tratamiento para depurarlas y eliminar los contaminantes [6].

La toxicidad se define como la capacidad de una sustancia para provocar efectos dañinos en los tejidos vivos, lesiones en el sistema nervioso central, enfermedades graves e incluso la muerte en los casos más extremos. La propiedad de la toxicidad no es deseada por las sustancias químicas. Estas pueden ser tóxicas por sí mismas (estructura química) o por efecto de bioacumulación o bioampliación en los medios receptores [7].

Los parámetros que se emplean en la química medioambiental para el tratamiento de contaminantes orgánicos principalmente son los siguientes:

- **TOC (Carbono orgánico total):** Indica la cantidad de carbono orgánico que presente en la muestra expresado en mg/L de carbono. Para esta medida es necesario que el equipo pueda realizar una combustión hasta convertir la materia orgánica en CO_2 y que pueda realizar una espectroscopia de infrarrojo. Si está relacionado con sustancias inorgánicas se mide el carbono inorgánico total (TIC) normalmente carbonatos o bicarbonatos. Además, se puede medir el carbono total (TC) ya que es la suma del carbono orgánico y del inorgánico.
- **DOC (Carbono orgánico disuelto):** Medida similar a la anterior donde la única diferencia es que se hace un previo filtrado a la muestra.
- **COD (Demanda química de oxígeno):** Se mide en mgO_2/L y es la cantidad de oxígeno que es necesario para oxidar hasta CO_2 , H_2O y sales inorgánicas la materia orgánica. Esta medida está muy influida por el estado de oxidación, es por eso, que se emplea como indicador en aguas urbanas debido a que la composición promedio de estas aguas suele ser constante.
- **BDO (Demanda biológica de oxígeno):** Estima cuanto oxígeno es necesario para oxidar la materia orgánica a CO_2 , H_2O y sales inorgánicas mediante el uso de métodos biológicos expresándose en mgO_2/L , siendo esta, una medida de biodegradabilidad.

1.2 Contaminantes emergentes

En los últimos años se han ido desarrollando nuevos métodos de análisis donde se ha podido conseguir observar concentraciones más bajas de lo que se podía anteriormente. Este hecho, ha provocado que se observe la presencia de otros contaminantes que pueden ser potencialmente peligrosos, estos son los contaminantes emergentes los cuales muchos no se encuentran regulados porque no se sabe con exactitud cual es su efecto en el medio ambiente. Los contaminantes emergentes son microcontaminantes de origen natural o sintético que pueden causar potencialmente efectos adversos sobre el ecosistema o la salud de las personas [8].

De estos contaminantes se sabe relativamente poco sobre sus consecuencias en el medio ambiente y que tiene pocos métodos para analizarlos, estas son las razones por las cuales muchos de estos no se encuentran regulados. Otra particularidad, es que estos contaminantes no necesitan ser persistentes durante un largo período de tiempo para provocar efectos negativos ya que tienen una gran producción y consumo entre la población.

La lista de contaminantes emergentes posee una gran variedad de productos que se usan diariamente de forma industrial y doméstica. Los contaminantes emergentes son principalmente pesticidas (estos ya estaban regulados pero se ha renovado el interés en ellos), medicamentos, hormonas, productos de higiene y alquifenoles. En esta situación, la unión europea ha establecido una lista [Figura 1](#) en la que se encuentran un total de 8 sustancias que se encuentran en estado de observación para determinar la importancia de estos en el agua y si incluirlos en su lista de sustancias prioritarias que presentan un riesgo significativo para los consumidores a través del agua potable.

1.3 Tratamientos convencionales para las aguas residuales

Como se ha dicho anteriormente, existe un marco comunitario en la unión europea respecto a las políticas de aguas regidas por la "DIRECTIVA 2000/60/CE" [4], por lo cual, es necesario aplicar un tratamiento a las aguas para cumplir susodicha directiva.

Lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión, de conformidad con el artículo 8 ter de la Directiva 2008/105/CE

Nombre de la sustancia/grupo de sustancias	N.º CAS ⁽¹⁾	N.º UE ⁽²⁾	Método analítico indicativo ⁽³⁾ ⁽⁴⁾	Límite máximo aceptable de detección del método (ng/l)
17-alfa-etinilestradiol (EE2)	57-63-6	200-342-2	SPE, LC-MS-MS en grandes volúmenes	0,035
17-beta-estradiol (E2), estrona (E1)	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE, LC-MS-MS	0,4
Antibióticos macrólidos ⁽⁵⁾			SPE, LC-MS-MS	19
Metiocarb	2032-65-7	217-991-2	SPE, LC-MS-MS o GC-MS	2
Neonicotinoides ⁽⁶⁾			SPE, LC-MS-MS	8,3
Metaflumizona	139968-49-3	604-167-6	LLE, LC-MS-MS o SPE, LC-MS-MS	65
Amoxicilina	26787-78-0	248-003-8	SPE, LC-MS-MS	78
Ciprofloxacina	85721-33-1	617-751-0	SPE, LC-MS-MS	89

Figura 1: Lista de observación de sustancias por la Comisión Europea [9]

Los tratamientos convencionales se dividen en varios procesos como son el pretratamiento y tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario.

1.3.1 Pretratamiento y tratamiento primario

El pretratamiento es el proceso donde se persigue la eliminación de los grandes sólidos porque pueden provocar problemas en el mantenimiento y funcionamiento de los procesos, operaciones y sistemas auxiliares posteriores.

El tratamiento primario consiste en eliminar una parte de las partículas sólidas que se encuentran en suspensión y la materia orgánica que tiene el agua residual. Para ello, se emplean operaciones físicas (cribado, tamizado, mallas o sedimentación) para eliminar la materia flotante y la floculación porque puede causar daños en la limpieza debido a su viscosidad.

El agua que se obtiene después de realizar este tratamiento posee una elevada DBO y una alta cantidad de materia orgánica.

1.3.2 Tratamiento secundario

El tratamiento secundario elimina los sólidos que están en suspensión, los compuestos biodegradables que son orgánicos y, a veces, se realiza el proceso de desinfección. Los fangos activados es el proceso más común en este tipo de tratamientos. Se basa en la aireación del agua residual durante un cierto período de tiempo y la materia orgánica se reduce a un lodo formado por diferentes microorganismos como bacterias unicelulares, algas, hongos, protozoos, etc.

Es importante que el reactor tenga las condiciones adecuadas para favorecer el crecimiento de microorganismos adecuado para la eliminación de los compuestos orgánicos. La cantidad orgánica presente en el agua se mide con los parámetros de DBO, DQO y COD. Por último, estos microorganismos que eliminan la materia orgánica son separados del agua para así clarificarla.

Las ventajas de estos procesos biológicos es que pueden alcanzar una alta conversión, son resistentes frente a una variación de la carga orgánica que se les aporta, no crean excesivos olores y el lodo que generan se puede procesar fácilmente. Por contra, no elimina en gran cantidad los nutrientes nitrogenados ni fosforados.

1.3.3 Tratamiento terciario

El tratamiento terciario es el sistema adicional a los procesos biológicos utilizados en el tratamiento secundario en el cual se eliminan los contaminantes orgánicos no biodegradables, organismos patógenos y los compuestos con nitrógeno y fósforo previamente mencionados. Estos tratamientos son cada vez más necesarios debido a que las normativas se están volviendo más exigentes a la hora de echar el vertido donde, únicamente los tratamientos primarios y secundarios ya no son suficientes para cumplir la normativa porque, no eliminan algunos compuestos que hoy en día están controlados.

Además de eliminar los nitratos mediante procesos de nitrificación-desnitrificación, hay otros tratamientos como:

- Adsorción mediante carbón activo

- Intercambio iónico
- Ozonización simple
- Ultravioleta

Este proceso consigue la eliminación de algunos compuestos concretos tales como metales pesados, plaguicidas, detergentes, patógenos o contaminantes emergentes [10].

1.4 Tratamientos alternativos para la depuración de aguas residuales

1.4.1 Reactores Biológicos de Membrana (MBR)

Los Reactores Biológicos de Membrana es una de las tecnologías que alternativas que se están empleando cada vez más teniendo un gran desarrollo durante la última década. Esta tecnología permite la separación del fango y del líquido mediante el uso de una membrana. Su funcionamiento se basa en hacer pasar al agua por el reactor biológico siendo filtrada el agua por las paredes de una membrana, mientras que el fango y los compuestos de tamaño superior, se quedan en la membrana permaneciendo en el reactor. Periódicamente, se invierte el sentido del flujo del agua para poder limpiar la membrana [11].

Estos reactores tienen dos partes principales, un reactor biológico donde se produce la degradación de los compuestos y el módulo de membranas donde se lleva a cabo la separación del agua.

Existen también dos formas de reactores biológicos, el primero en el que las membranas se encuentran en el mismo reactor biológico sin tener que utilizar una bomba, y la segunda donde las membranas se encuentran fuera del reactor, el contenido que no se filtra por las membranas se devuelve a través de la bomba al reactor biológico para que este sea tratado [Figura 2](#).

Este proceso presenta algunas ventajas sobre los fangos activos que son [10]:

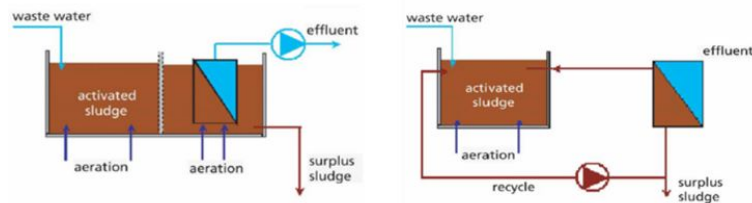


Figura 2: Configuraciones de reactores biológicos de membrana

- Obtención de una alta calidad, escasa turbidez y desinfección del efluente con el uso de una única etapa debido al uso de una membrana de escaso tamaño de poro que permite la eliminación de bacterias y virus que contenga el fango a tratar.
- Se puede controlar el tiempo de residencia hidráulico y tiempo de retención por los sólidos de una forma independiente.
- Poco tamaño del reactor debido a que se opera con unas concentraciones altas de biomasa.
- Alta eliminación de los contaminantes ya sean orgánicos o inorgánicos.
- Baja producción de lodos.
- Se opera con lodos que tienen una edad avanzada para mejorar la adaptación de los microorganismos a la biomasa.

Este proceso también presenta algunas desventajas como son:

- Complejidad en el proceso debido a que la separación mediante unas membranas necesita de un protocolo de operación para realizar su limpieza y que no se ensucie.
- Costes mayores de operación debido a las membranas por su coste y mantenimiento.

1.4.2 Tratamiento electroquímico

Los procesos electroquímicos utilizan la electricidad para que se pueda producir una reacción que favorezca la eliminación de un contaminante que se encuentre en el agua que se desea tratar. Este sistema, se encuentra formado por un ánodo, cátodo y una fuente de corriente que suministra

la electricidad [12]. Existen varios procesos electroquímicos que se emplean para el tratamiento del agua:

1. **Electrodeposición:** Esta técnica consiste en la recuperación de los metales que se encuentran presentes en el agua. El mecanismo es simple ya que se basa en la deposición del metal en el cátodo por reducción:



Se han producido durante los últimos años avances en la eficiencia de corriente necesitando una menor cantidad de corriente por el metal depositado.

2. **Electrocoagulación:** En este proceso lo que se logra es la generación de coagulante por parte del ánodo ya que este desprende los cationes de hierro o aluminio empleados para la coagulación. En el cátodo se forma hidrógeno que ayuda a los flóculos a que vayan a la superficie. La principal ventaja de este método es que presenta una mayor eficiencia con respecto a los floculantes tradicionales produciendo un menor coste y haciendo los equipos más compactos.
3. **Electroflotación:** Es un proceso simple donde lo que se hace es pasar una corriente eléctrica entre el ánodo y cátodo provocando la electrólisis del agua donde las burbujas de oxígeno e hidrógeno adsorban los contaminantes presentes. Presenta una gran eficiencia debido a que el tamaño de las burbujas es bajo y por eso presenta una mayor área superficial por unidad de volumen, haciendo que puedan interactuar cada burbuja con más cantidad de flóculos [13].
4. **Electrooxidación:** La electrooxidación se basa en la oxidación total (provocar mineralización) o parcial (descomponer la materia orgánica en moléculas más simples de degradar y menor contaminantes) mediante el uso de la corriente eléctrica. Esta oxidación puede realizarse de dos maneras: de forma directa (el contaminante es oxidado en la superficie del ánodo) o de forma indirecta (la oxidación no se produce en el ánodo sino en el medio debido a que en el ánodo se producen especies oxidantes como peróxido de hidrógeno, ozono o cloro).

5. **Electrodesinfección:** Este proceso es similar a la oxidación indirecta, en el ánodo se genera el cloro gaseoso debido a la oxidación de los iones cloruros que se desprenden del ánodo, el cloro forma hipoclorito/hipocloroso que es desinfectante para el agua.

1.4.3 Procesos avanzados de oxidación (AOP)

Los procedimientos avanzados de oxidación son llamados así debido a que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para que puedan interaccionar con el contaminante orgánico que hay presentes en el medio [14]. Son métodos que utilizan la alta capacidad oxidativa que tienen los radicales HO^\bullet que se diferencian entre ellos por la manera con la que se generan estos radicales. Los métodos más empleados son combinaciones con ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta y fotocatalisis.

- **Ozonización:** El ozono ya es, por sí mismo, un fuerte oxidante que puede reaccionar con otras moléculas para degradarlas. En este sentido no se considera AOP ya que no produce radicales hidroxilo, pero, cuando se encuentra en un medio alcalino este produce la formación de HO^\bullet , que es iniciada por la descomposición del ozono según el siguiente mecanismo:



La principal desventaja de este método es la baja solubilidad que tiene el ozono en el agua, pero, este problema puede ser solucionado combinando el ozono con radiación ultravioleta. Esta fotólisis se produce cuando se irradia con ultravioleta-C (UV-C) ya que se produce peróxido de hidrógeno (H_2O_2) el cual también absorbe a esa longitud de onda disociándose

en radicales hidroxilo según la siguiente secuencia:



Esta combinación se ha demostrado como un método eficaz para la degradación de contaminantes.

- **Fotocatálisis heterogénea:** La IUPAC define el término fotocatalisis como “el cambio en la velocidad de una reacción o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (fotocatalizador) que absorbe la luz y toma parte en la transformación química de los reactivos”. Además, define al fotocatalizador como “compuesto que tras absorber luz, es capaz de producir transformaciones químicas en los reactivos, formando intermedios de reacción y regenerándose en cada ciclo” [15].

Los fotocatalizadores más empleados son semiconductores, los más empleados son: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 y CdS . El catalizador más empleado de todos estos es el dióxido de titanio debido a su poco coste, no ser tóxico y que se encuentra en abundancia. El TiO_2 tiene la propiedad de ser selectivo en el espectro de absorción ya que no absorbe en el visible, pero sí, en una amplia franja del ultravioleta ya que el salto de banda se encuentra en 387 nanómetros.

Los semiconductores tienen una banda de valencia la cual está completa de electrones, y una banda de conducción con estados energéticos vacíos. El salto energético que hay entre ambas se denomina Energía de Banda Prohibida y, en el caso del TiO_2 , esta energía es la de la radiación que se encuentra dentro del espectro solar, siendo capaz de formar pares electrón/hueco. Las partículas que se encuentran cargadas se desplazan rápidamente hasta la superficie del catalizador donde son atrapadas y facilitan que se produzca una reacción redox. Para el dióxido de titanio esta energía es de un valor de $E_{BP} = 3,2eV$, esta energía

se puede calcular mediante la [Ecuación 13](#) para que los electrones puedan pasar a la banda de conducción [2].

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (13)$$

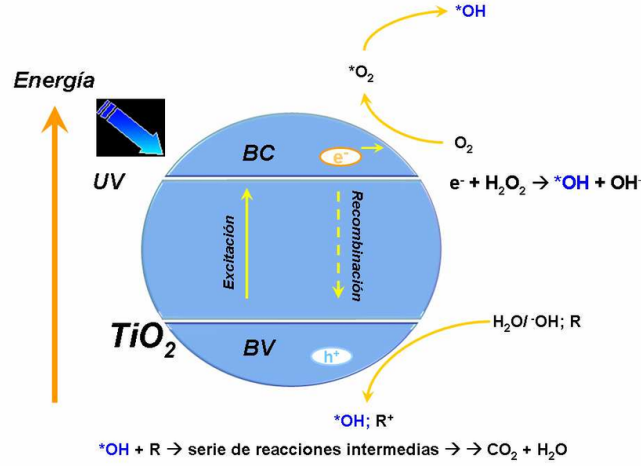
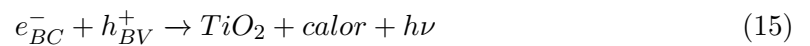


Figura 3: Diagrama de activación de un semiconductor

Al emplear el dióxido de titanio como fotocatalizador, se generan los pares de electrones(e_{BC}^-)-hueco(h_{BV}^+) en el catalizador por la energía solar que llega a la tierra. Esta energía consigue separar las bandas de valencia y conducción:



Los pares también pueden recombinarse cuando ocurre el proceso en la superficie de la partícula.



Estos pares también pueden reaccionar con aceptadores o captadores de electrones sobre el dióxido de titanio. Si en el medio hay un par de compuestos para que se pueda producir

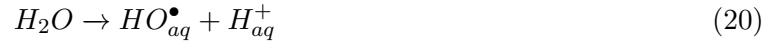
una reacción redox, las partículas hacen las siguientes reacciones [2]:



Donde A es el elemento oxidante, y B el elemento reductor. En una fase acuosa donde hubiera presencia de oxígeno disuelto, sería el agua la que actuaría como reductor y el oxígeno disuelto como oxidante .



Otra posibilidad sería emplear en vez de oxígeno utilizar peróxido de hidrógeno, en este caso, sería el agua la que se comportaría como reductor produciendo hidroxilos en la superficie del catalizador obteniendo las siguientes reacciones:



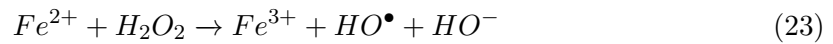
Las ventajas que ofrece este proceso de fotocátalisis heterogénea son:

- Puede degradar compuestos orgánicos hasta descomponerlos en agua, CO₂ y ácidos inorgánicos simples.
 - Para eliminar los compuestos es necesaria una única operación ya que no es necesaria la extracción de estos del agua.
 - El proceso puede realizarse a una temperatura ambiente utilizando como fuente de energía el sol.
 - Puede reducir metales como cromo o mercurio para disminuir su toxicidad.
- **Foto-Fenton:** Este método es uno de los más empleados a la hora de eliminar contaminantes en las aguas residuales. A diferencia de la fotocátalisis este es un proceso homogéneo ya que los componentes se encuentran distribuidos uniformemente. El reactivo Fenton es

llamado así por la combinación de sales de hierro (Fe^{2+}) y H_2O_2 . Es la combinación de estas dos sustancias las que permiten la degradación de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas debido a que forman radicales hidroxilo.

El hierro es el que actúa en este proceso como elemento catalítico, mientras que, el peróxido es el elemento oxidativo que se va consumiendo durante la etapa de la oxidación. El proceso ocurre a mayor rendimiento cuando se encuentra a unos valores de pH ácidos (alrededor de 2.8) para evitar la precipitación en forma de sales por parte del hierro disuelto.

Es en presencia de radiación ultravioleta donde este proceso consigue la mayor formación de radicales hidroxilo. Esto ocurre debido a que el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} cuando se le irradia una longitud de onda menor a 540 nm, dando lugar a que el Fe^{2+} reaccione con el H_2O_2 y se puedan obtener una mayor cantidad de radicales hidroxilo.



Además, el peróxido de hidrógeno se descompone llegando a fotolizar con luz UV obteniendo una mayor cantidad de radicales hidroxilo que degradan los contaminantes orgánicos:



El proceso foto-Fenton tiene un alto nivel de eficiencia a la hora de degradar los contaminantes. Este proceso depende de la intensidad de la luz ya que el fotocatalizador se activa con la radiación y esta va variando durante las horas del día y épocas del año.

1.5 Procesos de reducción

Al contrario que los procesos de oxidación existen los de reducción, estos lo que hacen es reducir el contaminante descontaminando por ello el agua. Estos procesos suelen ser empleados cuando no se puede descontaminar el agua por métodos oxidativos y es necesario emplear otra manera diferente de descontaminación. El proceso de reducción más empleado es el hierro cero valente

(ZVI) debido a que es capaz de degradar contaminantes que se encuentran en un medio acuoso. El hierro cero valente destaca por ser un fuerte agente reductor, económico y fiable para el tratamiento de numerosos contaminantes como son compuestos orgánicos halogenados, colorantes azoicos y nitroaromáticos.

El hierro cero valente presenta numerosas ventajas como son un que producen poca huella, tienen buen rendimiento en comparación a los procesos anaeróbicos convencionales. Además, es un proceso muy estable donde parámetros como el pH y la temperatura no son tan importantes a la hora de ajustar [16].

El hierro cero valente se comporta como un reductor, es decir, tiene tendencia a ceder electrones en presencia de otras con un potencial de reducción más positivo. La semi-reacción redox queda tal que:



La principal desventaja de este método es la necesidad de acoplar un segundo tratamiento para degradar o mineralizar los productos formados del efluente después de realizar el tratamiento reductor.

Otro de los problemas de usar ZVI es que este posee una baja estabilidad, tiene fácil agregación y es complicado separarlo de la disolución, es por ello que se añaden soportes para que esto no ocurra. Se emplean materiales sólidos porosos como soporte, como por ejemplo carbono, resina, bentonita, caolinita o zeolita. La adición de los soportes es una operación sencilla y que además no afecta en el rendimiento del ZVI a la hora de eliminar contaminantes. La mayoría de ZVI que tiene soporte es empleado para la eliminación de diferentes metales pesados.

Una de las maneras de emplear ZVI es mediante lana de hierro comercial, esta lana presenta algunas condiciones favorables como puede ser su fácil separación de la disolución ya que es un sólido, una baja densidad porque es un sólido esponjoso permitiendo también que exista una gran superficie de contacto la cual beneficia al proceso, y además, es un material muy económico permitiendo su compra a cualquier persona para su investigación.

Para mejorar la reactividad de los ZVI se puede emplear partículas de metales bimetalicos como son el Paladio, Cobre, Platino o Níquel. Estos metales se colocan en la superficie del hierro siendo muy efectivos en la eliminación de los compuestos clorados orgánicos, especialmente en su deshalogenación. La adición de partículas bimetalicas tienen algunas ventajas como son que aumenta la cinética de reacción haciéndola más rápida, además de reducir la velocidad con la que la corrosión afecta a la superficie del metal [17].

A pesar de ser el más utilizado, existen más métodos para la reducción de contaminantes como son los procesos de reducción avanzados (ARP), estos, buscan la activación de radicales reductores que son los que actúan contra el contaminante.

- **Métodos de activación:** Este método emplea la longitud de onda de la radiación ultravioleta para degradar el contaminante, la radiación necesaria depende del tipo de contaminante. Las lámparas más utilizadas son la de mercurio de baja presión que irradia a una longitud de onda de 254 nm, y la lámpara con una longitud de onda de 313 nm.

Otra manera de activación es con ultrasonidos, donde se envían ultrasonidos a la disolución provocando en esta ciclos en los que se comprime y expande creando microburbujas. Esto provoca el efecto de cavitación que descompone el agua creando especies oxidativas (OH^\bullet) y especies reductivas (H^\bullet). Otra manera es mediante el uso de un rayo de electrones cuya radiación ioniza el agua produciendo radicales libres capaces de degradar el contaminante.

- **Agentes reductores:** Diferentes sustancias pueden ser elegidas para los ARP debido a sus capacidades de activación por uno o varios de los métodos, produciendo radicales con capacidad de reducción. Una de estas sustancias es la ditionita ya que posee un enlace débil $S - S$ que puede ser roto para formar aniones SO_2^- .



Este anión es un fuerte reductor debido a que presenta un potencial estándar de reducción de $-0,66V$, además, presenta el pico de absorción en la franja del ultravioleta, concretamente cerca de los 315 nm [18].

1.6 Procesos oxido-reductivos

Como se ha mencionado anteriormente, el proceso reductivo no es capaz de degradar los componentes lo necesario para poder funcionar por si mismo. Es por ello, que en los últimos años se ha decidido combinar el proceso del hierro cero valente con el método de Foto-Fenton. Este método es interesante ya que el proceso reductivo genera radicales Fe^{2+} que son los empleados por el método Foto-Fenton como fotocatalizador para aumentar la velocidad de las reacciones que provocan la degradación de los contaminantes.

Normalmente la fase reductiva tiende a ir primera antes que la fase oxidativa, esto se debe a que la fase oxidativa necesita iones hierro para su funcionamiento, además de que para degradar el contaminante suele ser necesario la reducción de una parte de este para así poder oxidarlo posteriormente. Además, el proceso reductivo tiende a eliminar compuestos clorados que son problemáticos a la hora de depurar las aguas y no se pueden eliminar por métodos oxidativos.

Es importante que cuando ocurra la oxidación haya la menor cantidad de ZVI posible, debido a, que se produce un consumo ineficiente del H_2O_2 ya que produce a corrosión del ZVI la cual compite con la reacción principal encargada de degradar el contaminante. Además, en los procesos foto-catalíticos la presencia de sustancias sólidas produce un efecto de dispersión en la luz haciendo que lleguen menos fotones para las reacciones fotoquímicas. Es por eso que lo más adecuado en este proceso es realizar una separación entre la reducción y la oxidación para evitar estos problemas y optimizar el proceso.

Otro motivo por el que las operaciones deben de realizarse en módulos separados es que se produciría un uso ineficiente del peróxido de hidrógeno ya que la corrosión del ZVI competiría con las reacciones principales del Foto-Fenton [19].

Lo que hace este método es que el proceso reductivo convierte el contaminante en un compuesto que sea más fácil de degradar mediante la oxidación, operación que realiza el foto-Fenton, todo ello en una única operación ayudando a reducir el tamaño del equipo y facilitando el trabajo. La combinación de estos procesos se ha utilizado principalmente en compuestos nitro aromáticos producidos por la industria actual. Esta forma de tratamiento aún se encuentra en estudio

debido a que su creación ha sido reciente por lo que para su puesta en marcha a nivel industrial tardará tiempo hasta que se desarrolle lo suficiente. En este trabajo se empleará este método para observar la viabilidad que tiene a la hora de degradar un compuesto orgánico observando la evolución de este en el proceso.

1.7 Parámetros influyentes en el proceso ZVI Foto-Fenton

Existen diferentes parámetros necesarios a tener en cuenta en el proceso a estudiar donde se mezcla el Foto-Fenton con la reducción del hierro cero valente. Los principales factores a controlar son el pH, dosis del foto-catalizador, dosis del peróxido de hidrógeno o la naturaleza del contaminante a tratar.

1.7.1 Influencia del pH

El pH es un factor a tener muy en cuenta debido a que dependiendo del valor que este tenga el hierro presenta diferentes especies en la disolución acuosa. El valor que se toma como óptimo para el proceso Fenton es de alrededor de 3 para la correcta degradación de contaminantes orgánicos.

Este valor está determinado porque, por debajo de un valor de 2, se forman complejos del hierro haciendo que haya una menor concentración de Fe^{2+} dentro de la mezcla acuosa. Además, por encima de un valor de 4 se empiezan a formar precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, estables y de naturaleza coloidal retirando el catalizador. Es por esto que el proceso Fenton tiene una baja eficiencia a pH mayor de 4 ya que baja la cantidad de radicales hidroxilo .

Cuando se aumenta aún más el valor del pH reduciría más drásticamente la formación de radicales hidroxilo ya que se produciría la descomposición del peróxido de hidrógeno en forma de agua y oxígeno disminuyendo en gran medida el rendimiento que tiene el proceso global.

1.7.2 Dosis de H_2O_2

Son los radicales hidroxilo los que reaccionan con la materia orgánica degradándola, pero, la cantidad de H_2O_2 necesaria para esta descomposición se establece de una forma empírica me-

dian te estudios. Esto es debido, a que la cantidad de H_2O_2 depende de cual es el contaminante y su concentración en el agua que se trata.

Otro factor a considerar es cuanto se quiere degradar la materia orgánica, desde modificar su estructura hasta provocar mineralización total. Igualmente, la concentración de peróxido de hidrógeno es un factor muy importante para la eficiencia del proceso. En general, cuando se añade más H_2O_2 la eficiencia aumenta, pero, cuando se sobrepasa con la cantidad óptima el peróxido de hidrógeno contribuye a aumentar el valor de la DQO. Igualmente, el peróxido que no se consume acaba como sumidero de HO^\bullet reduciendo aún más la eficiencia global del proceso.

Por ello, es necesario administrar la dosis adecuada de peróxido de hidrógeno para obtener la mayor eficiencia posible en el proceso [20].

1.7.3 Concentración del foto-catalizador Fe^{2+}

El Fe^{2+} es el catalizador que se emplea en la reacción Foto-Fenton para que esta actúe más rápido, pero, no por tener una mayor concentración el proceso irá más rápido debido a la aparición de reacciones entre el Fe^{2+} y el HO^\bullet . Es por ello que es necesaria una cantidad óptima de catalizador que depende además del tipo de contaminante que se emplee de la relación estequiométrica idónea entre el peróxido de hidrógeno y el Fe^{2+} .

Esta relación estequiométrica $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ suele tener un valor comprendido entre 1.2 y 2.5, aunque, este valor varía en función de los contaminantes que posee el efluente, siendo necesario un experimento para determinar el valor adecuado en cada caso.

1.7.4 Composición del agua y naturaleza del contaminante

El efecto que tiene el tipo de contaminante que se encuentre en el agua es tremendamente importante ya que algunos contaminantes se degradan con una mayor facilidad que otros. Por ejemplo, cuando se presentan valores elevados de salinidad en aguas residuales esto provoca efectos negativos en las especies reactivas (radicales hidroxilo) al establecerse unas reacciones competitivas con las de oxidación.

Por otra parte, cuando hay elevada presencia de aniones inorgánicos en el efluente se reducen las velocidades de descomposición del peróxido de hidrógeno en HO^\bullet y también la de oxidación en los compuestos orgánicos.

También es importante porque según la normativa europea será necesario degradar en mayor o menor nivel este contaminante para cumplir la legalidad. Es por ello muy importante conocer la naturaleza del contaminante que se desea tratar en estos casos.

1.7.5 Radiación solar

La radiación solar es un elemento que juega un papel fundamental en este tipo de procesos como son los fotocatalíticos, esta radiación es necesaria para aumentar la velocidad de reacción de los catalizadores como el Fe^{2+} . Al ser un elemento de tal importancia es necesario optimizar el proceso para poder conseguir la máxima radiación posible.

La radiación que llega a la tierra se puede dividir en dos, la radiación directa que es la que llega directamente del Sol sin cambiar su trayectoria, y la difusa que es la que incide desde diferentes ángulos debido a que su trayectoria ha sido modificada por motas de polvo o moléculas de agua presentes en la atmósfera. La suma de estas dos radiaciones da la radiación global. Es necesario tener en cuenta que no se aprovecha toda la radiación que proviene debido a que el fotocatalizador no reacciona con toda la radiación, sino, que mayoritariamente con la UV.

El hecho de emplear radiación solar como fuente de energía, que es gratuita y ambientalmente respetuosa con el planeta, la hace una energía muy interesante de cara a buscar su optimización de cara al futuro para emplearla con una mayor asiduidad.

1.8 Sistema a escala laboratorio

Antes de llevar a cabo un experimento a escala piloto es necesario realizarlo a una escala laboratorio. Experimentos donde se junten tanto el proceso de ZVI como el Foto-Fenton ya se realizan. En estos experimentos se prueba la capacidad del proceso a la hora de eliminar un contaminante como puede ser el ácido nitrobenzoico entre otros [19].

En estos sistemas se suelen emplear simuladores solares para producir la reacción Foto-Fenton y el uso de una pequeña bomba que sea capaz de transportar el líquido hasta la zona donde se produce la reducción del contaminante.

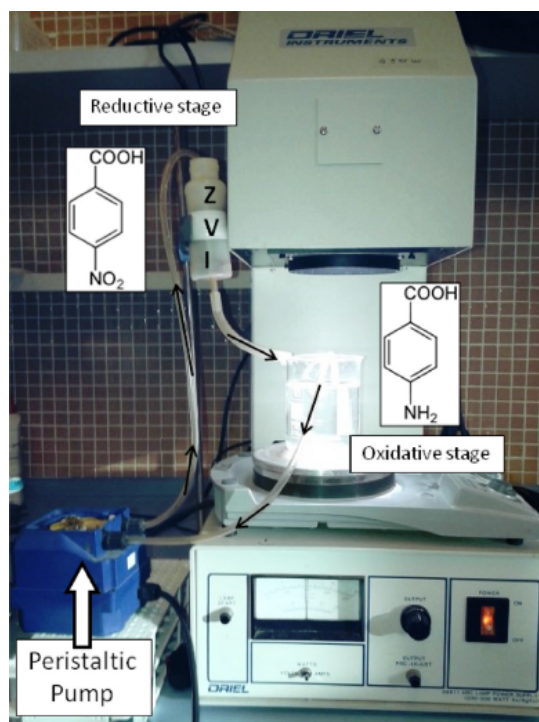


Figura 4: Proceso ZVI Foto-Fenton escala laboratorio [19]

Viendo la necesidad de juntar los dos procesos de oxidación y reducción se ha propuesto en este Trabajo de Fin de Grado el diseño de un sistema permita esto. En concreto, se diseñará y pondrá en funcionamiento el módulo de reducción en el que por dentro haya lana de hierro para que se degraden los contaminantes mediante el proceso ZVI. El módulo de oxidación será un colector tipo CPC el cual se encargará de producir la reacción Foto-Fenton reflejando la radiación incidente sobre el volumen de líquido gracias a sus espejos. Además, se empleará como contaminante el ácido 4-nitrobenzoico presente en los efluentes industriales.

Además, este TFG busca demostrar el correcto funcionamiento del sistema una vez haya sido diseñado y acoplado, permitiendo en futuras investigaciones estudiar el proceso combinado de ZVI y Foto-Fenton.

2 Objetivos

El principal objetivo de este TFG es diseñar un sistema de acoplamiento a un reactor tipo CPC de foto-oxidación, donde se produzca una etapa de reducción para la eliminación de aguas que contengan contaminantes. Esta será una planta piloto que permitirá estudiar los procesos de reducción-oxidación. Los principales objetivos son:

- Determinar cual es el mejor punto de acople partiendo del reactor CPC que ya se disponía.
- Dimensionamiento del reactor de lecho fijo para trabajar con lana de hierro como agente reductor.
- Demostrar el funcionamiento de la planta piloto con el nuevo reactor acoplado en la depuración de un contaminante modelo.

3 Metodología

3.1 Reactivo y material

3.1.1 Contaminante modelo

El contaminante modelo empleado es el ácido 4-nitrobenzoico ($C_7H_5NO_4$), este se encuentra en forma cristalina con una coloración amarilla. Tiene un punto de fusión entre los 239 y 242 °C. Presenta una densidad de 1,61 g/cm³ a los 20°C. Presenta una baja solubilidad en agua ya que es únicamente de 0,42 g/L a los 20 °C.

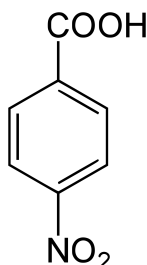


Figura 5: Fórmula ácido 4-nitrobenzoico

Este es un contaminante tóxico para el ser humano porque puede provocar diversas irritaciones como en la boca, garganta o estómago [26]. Este contaminante es seleccionado ya que tiene un grupo nitro el cual es electroceptor de electrones, por lo que, dificulta su degradación por medio de la oxidación.

3.1.2 Lana de hierro

La lana de hierro es un sólido esponjoso de color gris, esta lana tiene presente en ella un alto contenido en hierro y una baja cantidad de carbono, en concreto, un 0.1 %. A pesar de ello, presenta una muy baja densidad por lo que su peso es pequeño. Además, es relativamente moldeable permitiendo modificar su forma y tamaño. Por otro lado, es un material fácilmente accesible y muy barato permitiendo su compra. Esta lana de hierro tiene unas dimensiones de 75 mm de alto y unos 35 mm de diámetro, y un peso cercano a los 8 gramos.



Figura 6: Lana de hierro

Esta lana de hierro se emplea en la etapa de reducción para la descontaminación del efluente, además, proporciona los iones Fe^{2+} que son necesarios en la etapa de oxidación para el proceso Foto-Fenton. Cumpliendo así con dos finalidades distintas en el proceso tanto en la parte reductiva como en la oxidativa.

3.1.3 Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno se emplea en la fase de oxidación ya que este tiene un fuerte poder oxidante ya que produce radicales OH^\bullet que son capaces de atacar una gran variedad de compuestos orgánicos degradándolos.

La cantidad de este que se añade al proceso es poco, debido a que es necesario que no entre nada de este en la etapa de reducción ya que interferiría con las reacciones de esa parte del proceso. El H_2O_2 empleado del laboratorio era de un 30 % *p/v*.

3.1.4 Disolvente

El disolvente empleado es agua del grifo de la ciudad de Alcoy, este agua tiene un pH con valor de 7,, carbón inorgánico 52 *mg/L*, conductividad de 510 $\mu S/cm$, concentración de cloruros de 27,8 *mg/L*, de sulfatos 33,3 *mg/L* y una dureza por carbonatos de 142 *mg/L*.

3.2 Métodos de análisis

3.2.1 Determinación de Fe por método colorimétrico

El método colorimétrico empleado es para la medida del hierro que haya presente en la disolución. Este método se basa en que el ion ferroso reacciona con tres moléculas de 1,10-fenantrolina que forman un complejo de color naranja a un rango de pH entre 2 y 9. Para asegurarse de que el complejo se forma rápido se suele utilizar una disolución tampón para que el pH se quede entre 3-3.5.

En este método, la principal interferencia es la del peróxido de hidrógeno en las muestras, para evitar esto, se añade ácido ascórbico para reducir el Fe(III) a Fe(II) eliminando este posible problema.

Para la medida del hierro, se toman 4 mL de muestra filtrada mediante filtros de jeringa con tamaño de poro de 0.20 μm y se añade 1 mL de disolución 1,10-fenantrolina (0.1 % *p/v* en agua destilada y 1 mL de disolución tampón (250 g/L de acetato de amonio y 700 mL/L de ácido acético en agua destilada. Por último, se añade un punta de espátula de ácido ascórbico y se agita.



Figura 7: Espectrofotómetro

Para medir la absorbancia se emplea el espectrofotómetro del laboratorio [Figura 7](#) donde se fija la longitud de onda a 510 nm ya que es a esa longitud de onda a la que absorbe radiación

el hierro. Posteriormente, se transforma esta medida de absorbancia en una de concentración mediante el uso de una recta de calibrado donde se relacionan ambos parámetros.

3.2.2 HPLC

La concentración de los contaminantes fueron medidas por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), el HPLC es LaChrom de Merck-Hitachi equipado con muestras autoinyectables y un detector de red de diodos. Se empleó una columna con fase inversa LiChrospher 100 RP-18 ($5\ \mu\text{m}$) y una mezcla de $1\ \text{mM}$ de ácido sulfúrico y acetonitrilo ($50\% v/v$) como fase móvil en un flujo de $1.2\ \text{mL}/\text{min}$.



Figura 8: Equipo HPLC

3.3 Reactor Solar

3.3.1 CPC

El reactor con el que se trabaja es no concentrador, es decir, es estático y no realiza un seguimiento de la posición del sol. El reactor se orienta hacia la dirección del sol y su inclinación, para tener la máxima eficiencia debería de ser la latitud, pero este se encuentra a 45° porque esta

inclinación es más fácil de fabricar que una específica. Este reactor tiene una capacidad máxima de volumen de poco más de $5L$.

El líquido transcurre a través de un tubo transparente de Pirex como se ve en la [Figura 9](#), es en estos donde se concentra toda la radiación proveniente del sol. Estas altas concentraciones se consiguen gracias a la geometría y a las superficies reflectantes de aluminio anodizado que desvían toda la radiación al tubo, independientemente de que esta sea radiación directa, indirecta o difusa. La forma tubular de este reactor permite al agua circular y ser impulsada por una bomba de manera sencilla.

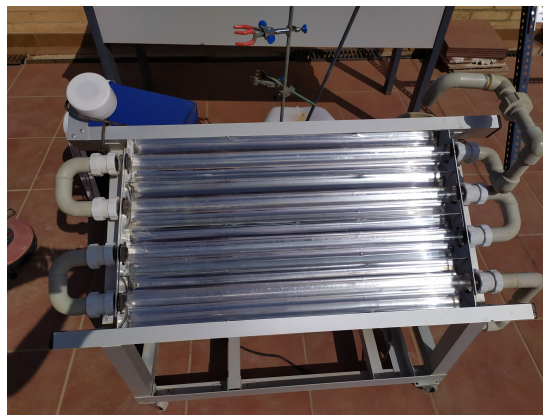


Figura 9: Reactor CPC

Además, el reactor está provisto de algunas válvulas para permitir el vaciado de la planta de una forma cómoda, además de, tener un equipo de muestreo capaz de tomar muestras y un radiómetro [Figura 10](#).

3.3.2 Radiómetro

La planta también presenta un radiómetro el cual mide tanto la radiación instantánea como la radiación acumulada desde el momento en el que la planta se conecta cuyos valores se muestran en una pantalla. Esta radiación se mide mediante un sensor de UV-A el cual aporta la información de las medidas [Figura 11](#).

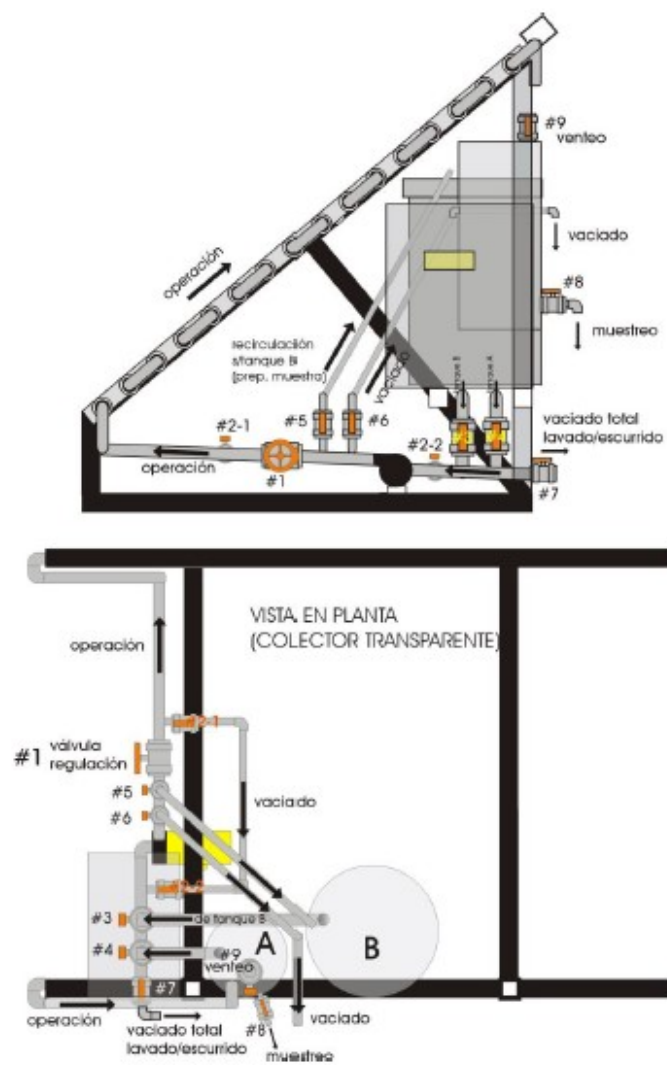


Figura 10: Plano CPC

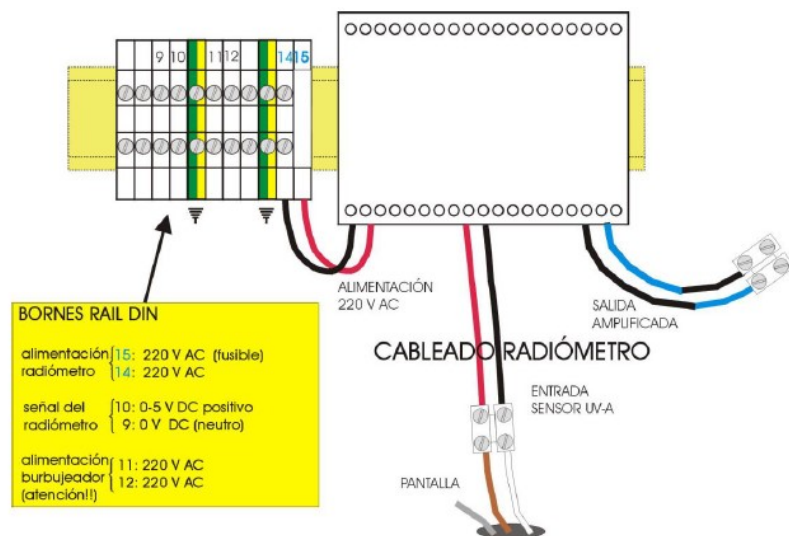


Figura 11: Radiómetro

3.3.3 Parámetros del reactor solar

Se hacen diferentes mediciones sobre el reactor para tener un mayor conocimiento sobre el comportamiento de este. Los parámetros que se miden son el tiempo de circulación y el tiempo de mezcla. Estos dos parámetros se miden con la realización del mismo experimento, el cual se basa en la introducción de una cantidad de ácido sulfúrico al reactor cuando se encuentra en estado estacionario y medir la conductividad de la disolución durante el tiempo.

Cuando el conductímetro muestra una variación en la conductividad indica que el ácido sulfúrico ya ha recorrido el tanque, este es el valor de tiempo de circulación. Además, cuando el valor de la conductividad se mantiene constante con el tiempo se obtiene el tiempo de mezcla en el que el ácido ha tenido el suficiente tiempo para igualar aproximadamente su concentración a lo largo del tanque.

3.4 Bomba de la planta

La bomba de la que se dispone en la planta es una bomba centrífuga impulsadora *PanWorld* modelo *NH – 50PX – Z* la cual permite llegar hasta una altura máxima de 4.8 metros, y un caudal máximo, de 9.5 L/min .

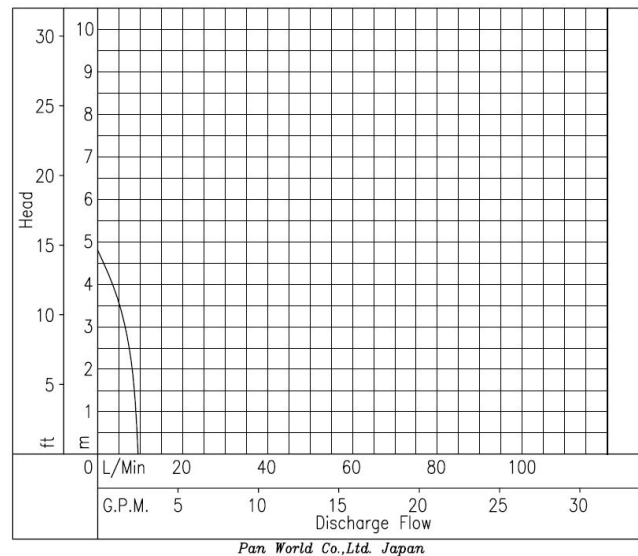


Figura 12: Curva característica de la bomba de la planta

Se observa la relación que tiene el caudal con la altura con la curva de la misma bomba en la [Figura 12](#). La altura con la que se va a trabajar es poco más de 1 metro, por lo que, se puede considerar que el caudal de la bomba estará cercano a su valor máximo.

3.5 Proceso de reducción a escala laboratorio

Como todos los diseños del proceso, es necesario antes de llevarlo a una planta piloto, se realiza la operación en el laboratorio para conocer la viabilidad del proceso. Estos experimentos se realizan con un volumen menor al proceso que se realiza al final para conocer su funcionamiento.

Se estudia el proceso de reducción a esta escala, se emplea una bomba peristáltica para transportar el fluido, un volumen de disolución de unos 250 mL y se emplean alrededor de $3,5$ gramos de lana de hierro, teniendo una relación de 14 g/L .

El primer paso es el de calcular el caudal que es necesario para el laboratorio. Para el experimento se necesita conocer cual será el caudal que se empleará en la planta piloto para que, manteniendo la relación de volúmenes porque la planta piloto tiene un volumen el reactor mucho mayor, sea el mismo en los dos sitios. Es por ello que se mide primero este caudal. En la planta piloto, la bomba de la que se dispone tiene únicamente una velocidad por lo que solamente se mide esa. Para ello, se mide el tiempo en el que, con la bomba en funcionamiento, se tarda en llenar una cantidad variable de volumen. El valor del caudal se calcula mediante el uso de la siguiente expresión:

$$Q = \frac{V}{t} \quad (28)$$

El segundo paso es la caracterización de la bomba peristáltica, debido a que la bomba del laboratorio presenta diferentes caudales, por lo tanto, se hace necesario el conocimiento de los valores de estos caudales para poder ajustar al más adecuado con la intención de realizar el experimento. Para ello, se sigue la misma metodología que con la bomba de la planta, es decir, se mide en qué cantidad de tiempo la bomba peristáltica llena un volumen de agua. En este caso, se realizan las mediciones con todas las velocidades que presenta la bomba.

Posteriormente, se realiza el ensayo en el laboratorio. Se estudia la reducción del ácido 4-nitrobenzoico en ácido 4-aminobenzoico, esto se hace utilizando un vaso de precipitados que contiene unos 250 mL del contaminante, a una concentración de 5 mg/L, que son impulsados por la bomba hasta donde se encuentra el hierro cero valente, responsable de la reducción. Se toman muestras cada 15 minutos, además de una muestra inicial, y se mide el pH al mismo tiempo. Con estas muestras, se observa la evolución del contaminante con un HPLC.

3.6 Reactor de lecho fijo

3.6.1 Diseño reactor lecho fijo

Para la eliminación del ácido nitrobenzoico es necesario tanto una etapa de reducción como de oxidación, el reactor para cumplir con la etapa de oxidación ya se encuentra montado, por lo

que, únicamente hay que realizar el diseño de la etapa de reducción. El reactor de reducción será uno de lecho fijo ya que este funciona haciendo atravesar la disolución a través de lana de acero que actuará como el lecho.

Para el diseño del reactor es necesario conocer cuanto tiempo se quiere que la disolución permanezca dentro de este, este parámetro es conocido como tiempo de residencia (τ), este valor se puede relacionar con el volumen que se quiere para el reactor con el caudal, que previamente se debe de haber calculado. Se pueden relacionar con la siguiente fórmula:

$$Q = \frac{V}{\tau} \quad (29)$$

Para el reactor se busca un valor de τ elevado para tener mayor tiempo de contacto entre la disolución y el hierro cero valente, pero, también es a tener en cuenta que cuanto mayor sea este valor, mayor será el volumen y se busca que el reactor sea compacto. Además, existe otra limitación y es que la planta tiene como máximo una capacidad de $5L$ que obliga a escoger un volumen de reactor pequeño para cumplir esta condición.

Una vez obtenido un rango de valores para el volumen, se busca entre los proveedores una tubería que se ajuste al volumen que se busca, además de, tener en cuenta el factor económico ya que se quiere un reactor económico. También se observan diferentes materiales para escoger el más adecuado y económico.

Este es un catálogo de tuberías de PVC [Figura 13](#) donde se ofertan varios tamaños de longitud y de diámetro a diferente precio.

También se encuentra este catálogo en el que los tubos son de metacrilato [Figura 14](#), es un material interesante para el proceso ya que este material transparente y permite observar lo que ocurre en el reactor. Aunque, este tipo de material es un poco más costoso que una tubería de PVC. Por lo tanto, se acaba eligiendo una tubería de PVC a pesar de que este material no es transparente.

Existen diversas limitaciones a la hora de escoger las dimensiones del tubo. La primera, es que la bomba tiene una curva característica como ya se ha visto en la [Figura 12](#), donde la bomba puede aportar caudal hasta una altura máxima de unos 9 metros teóricamente. Otra limitación

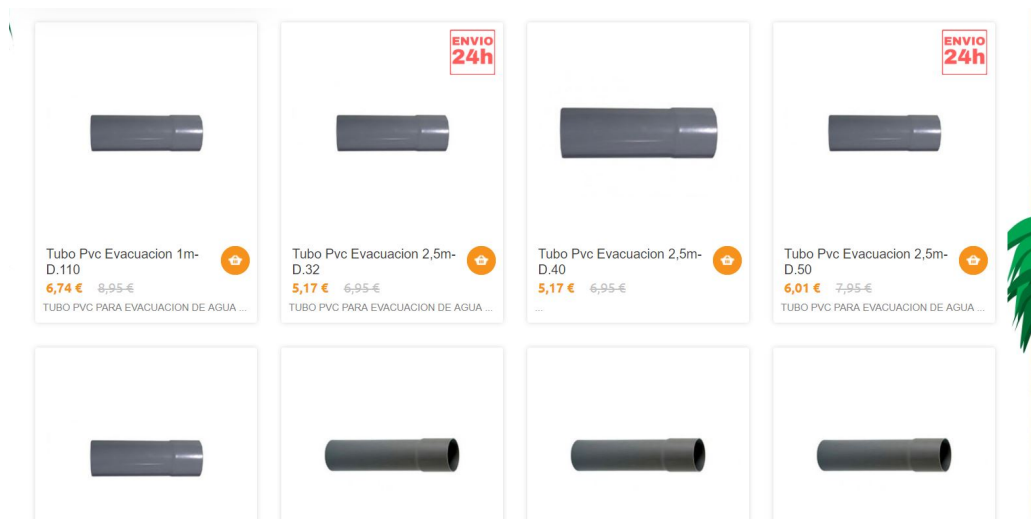


Figura 13: Catálogo tuberías PVC [23]

Otros productos de la familia

FORMATOS DE TUBO DE METACRILATO TRANSPARENTE	
INFORMACIÓN	Largo: 1 metro.
COLOR	Transparente
DIÁMETRO	
3.5 x 6 mm	1,65€
5 x 8 mm	1,65€
7 x 10 mm	1,85€
8 x 12 mm	2,5€
11 x 15 mm	3,1€
16 x 20 mm	4,36€
21 x 25 mm	4,85€
24 x 30 mm	8,45€
30 x 40 mm	21,9€
36 x 40 mm	12,1€
42 x 50 mm	27,1€
44 x 50 mm	22€
46 x 50 mm	17,5€

Figura 14: Catálogo tuberías Metacrilato [24]

es la capacidad de la planta que es poco más de 5 L , esto hace que la tubería que se escoja tenga un volumen pequeño para no sobrepasar el volumen de la planta. Por último, se encuentra que se desea emplear lana de hierro comercial la cual tiene unas medidas concretas y, a pesar de que se puede manipular su forma, lo mejor es mantener su forma inicial para no complicar más el montaje. Esta lana de hierro tiene un diámetro de 35 mm por lo que la tubería tendrá que ser de unas dimensiones mayores en este aspecto.

Por lo tanto, se decide que el reactor de lecho fijo tenga una altura de 1 m y un diámetro de 40 mm , haciendo que la altura no sea lo suficientemente elevada como para afectar de manera significativa el caudal que transporte la bomba, que el volumen de la planta no se incremente demasiado ya que con estas dimensiones es inferior a 1 L el volumen del reactor, y que el diámetro sea mayor al de la lana de acero para poder introducirlo en el reactor. Además, al tener un diámetro similar al de la lana de acero, el reactor permite que al introducir estos cilindros de hierro no quede demasiado espacio vacío por el que pueda pasar la disolución.

3.6.2 Montaje Reactor lecho fijo

Para el montaje del reactor, además de la tubería, es necesario acoplar una reducción para disminuir el radio. También, se emplea una válvula para regular el caudal que sale del reactor. Esta válvula, tiene como finalidad que al poner en marcha el reactor se cierre y la disolución llene parte del reactor de lecho fijo, para que cuando se abra y se llegue al estado estacionario, entrando y saliendo el mismo caudal, la disolución pase un mayor tiempo en contacto con el hierro cero valente.

El primer paso fue cortar el tubo ya que tenía una altura mayor a la necesaria [Figura 15](#), es por ello, que se empleó una sierra para cortarlo. Se utilizó un metro para medir la longitud necesaria para el tubo y un rotulador para realizar la marca del corte. La altura que se estableció fue de 1 metro.

Para juntar las piezas se emplea un pegamento especial de fontanería para que no pueda haber ningún tipo de fuga por las tuberías. Este, se emplea para unir la reducción con la válvula y el



Figura 15: Tubo de PVC

tubo para que todo pueda estar conectado y perfectamente sellado para que no haya ninguna clase de pérdidas que puedan perturbar el correcto funcionamiento del reactor.

Además de esto, se empleó cinta americana en algunas juntas para reforzarlas y evitar la aparición de pequeñas fugas que pudieran afectar al comportamiento de la planta. Para conectar el reactor CPC con el de lecho fijo se empleó una manguera de unos 40 *mm* ya que esta tenía la suficiente elasticidad como para conectar los dos puntos que se encontraban alejados.

Para el montaje de la planta piloto fue necesario emplear una manguera que conectara el CPC con el reactor de lecho fijo diseñado. Se empleó una manguera ya que es un objeto flexible y rígido capaz de aguantar el caudal que era necesario pasar. El montaje final se puede ver en la [Figura 17](#).



Figura 16: Válvula y pegamento especial

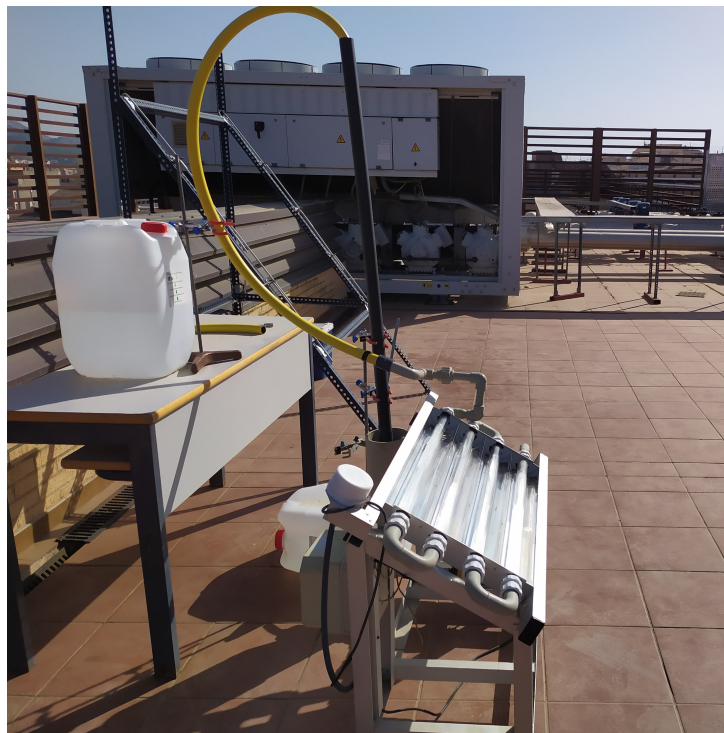


Figura 17: Planta piloto

4 Resultados

4.1 Caracterización de las bombas

4.1.1 Cálculo del caudal de la bomba de la planta

La bomba de la planta funciona a una única velocidad, esta debería de ser la indicada por la curva suya, pero para asegurarse de que es cierto se realizó un experimento para poder calcularlo. En este experimento, se empleó una probeta de plástico con capacidad de 1L y se midió el tiempo en el que la bomba iba a tarda en llenar un cierto volumen de agua, esta relación se observa en la ecuación del caudal.

Los resultados del experimento se pueden ver en [Tabla 1](#). El caudal de la bomba se encuentra entre los 125,8 y 148,2 mL/s , o lo que es lo mismo, sobre los 9 L/min .

Tiempo (s)	Volumen (mL)	Caudal (mL/s)
4.69	590	125.8
3.88	575	148.2

Tabla 1: Experimento Caudal de la planta

Para la obtención del valor del caudal lo que se hace es una media entre los valores obtenidos del experimento. Esta media da como resultado un caudal de 137 mL/s .

4.1.2 Caracterización bomba peristáltica

Para conocer el caudal que la bomba del laboratorio tiene fue necesario realizar su caracterización. Esta caracterización se hizo de un modo simple y fácil, debido a que únicamente se trata de calcular el tiempo que tarda en llenar una cantidad de volumen. En este experimento se fijó como valor a medir un volumen de 30 mL y se midió el tiempo que se tardaba en llenar. Los resultados que se obtuvieron se pueden observar en la [Tabla 2](#).

Posición	Volumen (mL)	Tiempo (min)	Caudal (mL/min)
1	30	1.43	21
2	30	1.27	24
3	30	1.05	29
4	30	0.97	31
5	30	0.75	40
6	30	0.63	48
7	30	0.52	58
8	30	0.43	70
9	30	0.32	94
10	30	0.22	136

Tabla 2: Tabla valores calibración de la bomba peristáltica.

Se observa como en cuanto se va avanzando en nivel de posiciones cada vez el tiempo va siendo menor, indicando que el caudal es cada vez mayor, alcanzando el máximo valor de caudal en la última posición.

4.2 Reducción del ácido nitrobenzoico a escala laboratorio

En el laboratorio se realizó la etapa de reducción del ácido 4-nitrobenzoico, esta etapa es producida por el hierro cero valente que reduce el contaminante a ácido 4-aminobenzoico [Figura 18](#). En este experimento se empleó el máximo caudal de la bomba previamente caracterizada [Tabla 2](#) porque se buscaba un caudal que fuera similar (teniendo en cuenta las proporciones entre volúmenes) al de la planta a utilizar.

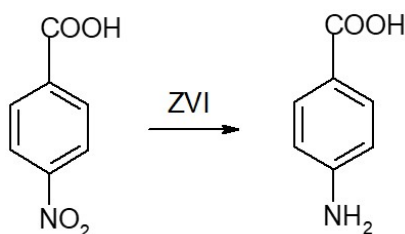


Figura 18: Reducción ácido 4-nitrobenzoico a ácido 4-aminobenzoico

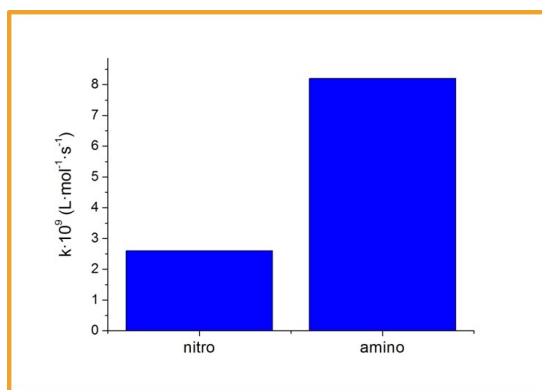


Figura 19: Comparación reactividad nitrobenzoico y aminobenzoico

Esta reducción se realiza porque el grupo amino presenta una reactividad frente al grupo hidroxilo unas tres veces más alta que con el grupo nitro. Es por ello, que es conveniente realizar esta reducción para que cuando se produzca la oxidación el proceso sea más rápido a la hora de degradarlo [Figura 19](#).

Tiempo (min)	pH	C/Co
0	7.99	1
15	8.15	0.956
30	8.2	0.881
45	8.26	0.753
60	8.3	0.565
75	8.32	0.404
90	8.35	0.228
105	8.34	0.169
120	8.33	0.119

Tabla 3: Evolución del ácido nitrobenzoico en la planta piloto

Se recogieron muestras cada 15 minutos, además de, medir el pH cada vez. Se empleó un volumen de 250 mL con una concentración de 5 mg/L de contaminante, una mosca magnética como agitador para igualar las concentraciones en todos los puntos y se empleó un HPLC para medir

el área de los picos. En la [Tabla 3](#) se puede ver la evolución del pH y del área de los picos en función del tiempo.



Figura 20: Evolución del pH durante el experimento

Teóricamente, cuando se pasa del ácido nitrobenzoico a ácido aminobenzoico el pH aumenta un poco, a juzgar por los resultados que se ven en la [Figura 20](#) este fenómeno ocurre, por lo que parece indicar que esta degradación ha ocurrido. Otra manera de ver si ha ocurrido es con las áreas aportadas por el HPLC que se han realizado a 260 nm, esto se puede ver también en la [Figura 21](#) donde las concentraciones llegan a ser un 12 % del valor inicial. Por lo tanto, se puede afirmar que se ha degradado el ácido nitrobenzoico.

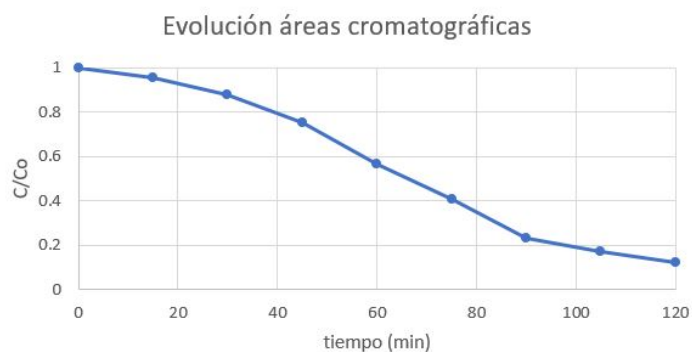


Figura 21: Evolución de las áreas durante el experimento

4.3 Reactor solar

4.3.1 Tiempo de circulación y tiempo de mezcla

Para conocer estos dos parámetros del reactor se calcularon mediante un experimento. Este consistió en añadir una pequeña cantidad de ácido sulfúrico concentrado mientras el reactor estaba en funcionamiento con agua, se midió la conductividad con un conductímetro y se anotó el momento en el que se produjo una variación en esta medida, indicando el tiempo de circulación, y cuando el valor de la conductividad mantuvo un valor constante con el paso del tiempo.

Los resultados de este experimento dieron que el tiempo de circulación era de unos 87 segundos, y el tiempo de mezcla aproximadamente era de unos 300 segundos.

Tiempo de circulación	Tiempo mezcla (s)
87	300

Tabla 4: Tiempo de circulación y mezcla CPC

4.3.2 Cálculo del número de Reynolds

Conocido ya que el sistema funciona se calculan algunos parámetros de este mismo para saber mejor como está funcionando. Uno de ellos es el número de Reynolds el cual dará información sobre si se está trabajando en régimen laminar, turbulento o cercano a los dos.

Para esto, es necesario calcular el caudal que entra ya que el fluido tiene que pasar por numerosos codos que lo ralentizan y el que sale del reactor de lecho fijo ya que los cilindros de lana de hierro provocarán muy probablemente pérdidas de carga, las cuales, disminuirán el caudal que salga. Para este experimento se emplea una probeta y se observa en cuanto tiempo tarda en llenar cierto volumen de esta.

Comparando con la [Figura 12](#) se observa en la [Tabla 5](#) como se tiene un caudal menor del que debería ya que la altura es poco más de metro y medio y debería de presentar un caudal de entre los 7 y 8 L/min en la curva y en el experimento no llega a superar los 4 L/min . Este descenso

Tiempo (s)	Volumen (mL)	Caudal (L/min)
7.06	400	3.40
6.12	400	3.92
6.42	400	3.74

Tabla 5: Caudal antes de entrar al reactor de lecho fijo

de caudal es debido a los codos que se instalan para conectar los dos reactores porque frenan el desplazamiento del fluido.

Tiempo (s)	Volumen (mL)	Caudal (L/min)
8.5	320	2.26
7.67	300	2.35
8.43	340	2.42

Tabla 6: Caudal después de entrar al reactor de lecho fijo

De la [Tabla 6](#) se puede observar como el caudal disminuye con respecto al de la [Tabla 5](#) concluyendo que los cilindros de lana de hierro provocan un efecto de pérdida de carga que disminuye el caudal en el sistema.

Una vez conocido el caudal se puede calcular el número de Reynolds con la siguiente fórmula:

$$Re = \frac{\rho D v}{\eta} \quad (30)$$

Donde ρ es la densidad del líquido, en este caso agua, con valor de 1000 kg/m^3 , el diámetro de la tubería que son 40 mm , η que es la viscosidad con un valor de $1,002 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(ms)}$ y v que es la velocidad del fluido expresada en m/s . Para calcular la velocidad, se divide el caudal medio por la superficie por la que pasa el fluido, que es un círculo por lo que es πr^2 , con esto, se obtiene una velocidad antes de entrar al reactor de 0.052 m/s , y al salir del reactor de 0.031 m/s .

El número de Reynolds obtenido antes de entrar al reactor fue de 2076.3 y al salir del reactor de 1239.91. El número de Reynolds sobre estos rangos indica un flujo laminar, aunque, el Reynolds de antes de entrar al reactor se encuentra cercano al flujo turbulento.

4.4 Diseño Reactor Reductivo

Para el diseño del reactor se calcularon previamente diferentes volúmenes a partir del caudal de la bomba de la planta y con diferentes tiempos de residencia. Estos tiempos fueron de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 segundos obteniendo como resultados:

Caudal (L/min)	Tiempo residencia (s)	Volumen (L)
9	10	1.5
9	20	3
9	30	4.5
9	40	6
9	50	7.5
9	60	9

Tabla 7: Cálculo volumen módulo reducción

Se empleó el caudal de 9 L/min ya que era el más elevado obtenido en la caracterización de la bomba anterior [Tabla 1](#). Se puede ver en [Tabla 7](#) que a medida que se aumenta el tiempo de residencia se va aumentando el volumen del módulo. Cuanto más tiempo de residencia haya mayor será el tiempo en el que estará en contacto la disolución con la lana de hierro y se eliminará antes el contaminante, pero, la planta de fotocátalisis solo permite el tratamiento de un volumen algo mayor de los 5 L , por lo que, será necesario coger los tiempos de residencia más bajos para adaptarse a esta restricción.

Posteriormente, se procede a la compra del reactor reductivo, en este caso, se empleará una tubería de PVC que será la responsable de albergar dentro de ella la lana de acero para que se produzca el proceso de reducción. Se ha buscado un proveedor para su compra y se estudió entre las diferentes tuberías cual era la que más se acercaba a lo deseado [\[23\]](#).

Después de observar entre las diferentes tuberías, se decide que la más adecuada tanto por altura como por diámetro es la primera de 40 mm [Tabla 8](#). Además, ese diámetro se acopla a la lana de acero que presenta un diámetro aproximado de 35 mm haciendo posible su introducción en el reactor y dejando un poco de espacio para que pueda circular el fluido.

Altura (m)	Diámetro (mm)	Volumen (L)
1	40	1.26
2.5	50	4.91
1	110	9.50
3	32	2.41
3	110	28.51

Tabla 8: Volumen y dimensiones tuberías PVC

4.4.1 Cálculo Volumen Real Teórico

Una vez comprada la tubería, se calcula cual será su volumen real teórico, esto se hace porque dentro del reactor estarán diversos cilindros de lana de acero que harán que se reduzca el volumen que se tenía del reactor.

Primero, se mide las dimensiones del tubo, en este caso, se obtuvo que su diámetro interno era de 35 mm (el exterior era de 40 mm) y una altura de 1m. Con esto, se calculó el volumen del reactor obteniendo que su volumen era de 0.962 L.

Una vez hecho esto, se calcula cuanto volumen ocuparán los cilindros de hierro cero valente. Para ello, se calcula sus dimensiones para conocer su volumen. Además, se mide la masa de los cilindros para calcular la densidad de estos cilindros. Con la densidad, se compara con la del acero bajo en carbono y se puede determinar la cantidad de espacio vacío que hay en cada cilindro y que puede ser llenado por agua.

Lana	Altura (mm)	Diámetro (mm)	Peso (g)	Volumen (L)	Densidad (g/L)
1	75	34	7.99	0.068	117.38
2	74	33	4.69	0.063	74.14
3	75	34	7.91	0.068	116.22

Tabla 9: Volumen y densidad lana de acero

Se observa en el [Tabla 9](#) como el segundo cilindro pesa menos y tiene una considerable bajada de densidad respecto a los otros. Esto se debe a que ese cilindro se encontraba menos compacto que los demás.

Una vez conseguido el volumen, se saca un promedio de los tres que se han obtenido, dando un valor de 0.066 L , también se hace con la densidad obteniendo una promedio de 102.58 g/L . Se compara la densidad del acero con bajo carbono, cuya densidad es de 7872 g/L [25] con la promedio para ver cuanto porcentaje de espacio vacío hay. Se obtiene que hay un 98.69% de espacio que se encuentra vacío en el hierro cero valente. Este valor, tiene sentido debido a que es un material muy poroso que además es muy ligero, siendo este es uno de los motivos por los que se emplea este material, ya que, no ocupa un gran volumen en el reactor.

También es necesario calcular cuantos cilindros de lana caben en el reactor, este cálculo es sencillo porque, sabiendo la altura del reactor y de los cilindros simplemente se divide. El número de cilindros que pueden haber en el reactor es de $13,333$ por lo que se decide que sean 13 debido a que si se pone uno más parte del cilindro se saldría del reactor.

Con estos resultados, se calcula el volumen real teórico que tiene el reactor, esto se hace restando al volumen del reactor el volumen de la lana de hierro multiplicándole por $100 - 98,69$ ya que ese es el volumen que ocupa realmente, y multiplicando por el número de cilindros que hay en el reactor. El valor obtenido fue de 0.95 L , por lo que, la lana de hierro se puede despreciar como pérdida de volumen en el reactor.

4.5 Ensayo ZVI planta piloto

Con el montaje ya realizado, primero se procedió a realizar el mismo experimento que se realizó en el laboratorio para saber si el sistema funcionaba correctamente. Para ello, se prepararon unos 5 L de agua que contenían una cantidad de 5 mg/L del contaminante ácido 4-nitrobenzoico. Se añadieron 10 cilindros de lana de hierro, que pesando cada uno unos 8 gramos hacían en total 80 gramos, con esto y el volumen de disolución añadido se calcula los gramos de Fe por L de disolución, obteniendo un valor de aproximadamente 16 g/L que es aproximadamente el mismo valor que se tenía a escala laboratorio.

Se tomaron dos muestras cada 20 minutos, una para el HPLC y la otra para el método colorimétrico. El experimento tuvo una duración de 120 minutos ya que la reacción del ZVI es algo lenta. Las muestras del método colorimétrico fueron después insertadas en un espectrofotómetro a 510 *nm* ya que el hierro absorbe a esa longitud de onda.

Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
20	0.14	1.17
40	0.18	1.51
60	0.19	1.64
80	0.30	2.50
100	0.30	2.55
120	0.31	2.65

Tabla 10: Resultados método colorimétrico proceso de reducción

Apreciando la [Tabla 10](#) se puede ver como conforme avanza el tiempo la concentración va aumentando, esto es debido a que los cilindros de lana de hierro van desprendiendo poco a poco iones Fe^{2+} a la disolución cuando esta pasa por ellos.



Figura 22: Evolución del ácido 4-nitrobenzoico

Los resultados obtenidos del HPLC hacen ver como la concentración de ácido 4-nitrobenzoico va disminuyendo hasta llegar a 0 al minuto 80 [Figura 22](#). Como se observa, se consigue transformar todo el ácido 4-nitrobenzoico a ácido 4-aminobenzoico demostrando que funciona el sistema.

Comparando con los valores del laboratorio, [Figura 21](#), se ve que en la planta piloto la reducción ocurre a una mayor velocidad producida probablemente por tener una mayor cantidad de hierro por litro.

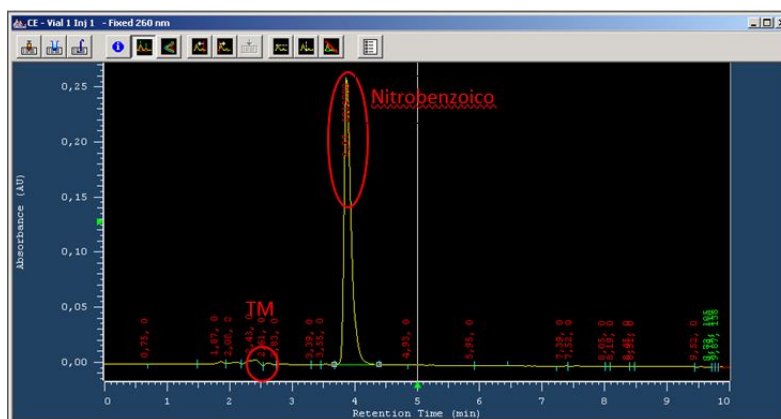


Figura 23: Gráfica HPLC ácido nitrobenzoico

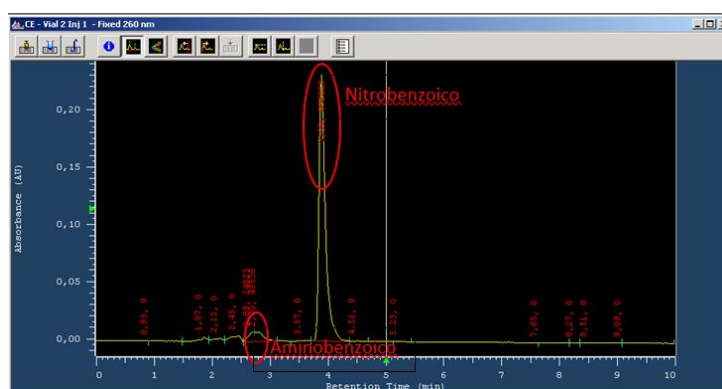


Figura 24: Gráfica HPLC ácido nitrobenzoico y aminobenzoico

En la [Figura 23](#) se observa el pico de área que representa el ácido nitrobenzoico y un pequeño pico de tiempo muerto, esta muestra es la inicial donde aún no se ha comenzado la reducción. En la [Figura 24](#), se observa como empieza a aparecer un pequeño pico correspondiente con la formación del aminobenzoico siendo esta la primera muestra del proceso.

Por último, se ve la [Figura 25](#) donde ya no se aprecia nitrobenzoico y se ha formado un gran pico que correspondiente al aminobenzoico resultando correcta la reducción.

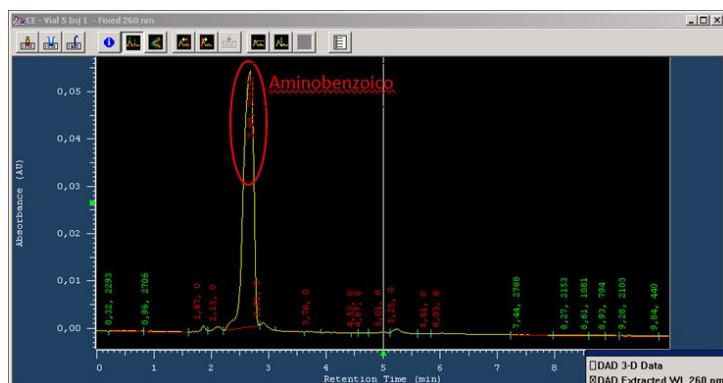


Figura 25: Gráfica HPLC ácido aminobenzoico

4.6 Tiempo de circulación y mezcla planta piloto

Ya que se ha modificado el diseño del reactor inicial (únicamente estaba el CPC) es necesario volver a calcular los parámetros tanto de tiempo de circulación como tiempo de mezcla. El experimento que se realiza es el mismo que se hizo anteriormente, se deja trabajar la planta con agua un tiempo hasta que llegue a su estado estacionario y se procede a añadir un pulso de ácido sulfúrico concentrado para medir la conductividad.

Tiempo de circulación (s)	Tiempo de mezcla (s)
80	320

Tabla 11: Tiempo de circulación y de mezcla planta piloto

Comparando el experimento en la planta piloto [Tabla 11](#) y el experimento en el CPC [Tabla 4](#) se observa como el tiempo de circulación es bastante similar, pero, que el tiempo de mezcla es un poco mayor en la planta piloto posiblemente debido al reactor de lecho fijo por la lana de hierro.

4.7 Tratamiento reductivo-oxidativo

Una vez observado que el sistema funciona correctamente en la etapa reductiva, se decide poner en funcionamiento la planta piloto con ambos procesos. El montaje de la planta piloto es exactamente el mismo que el de la [Figura 17](#) con la única diferencia de que será necesario implementar

una bomba peristáltica que será responsable de bombear peróxido de hidrógeno hasta el reactor CPC. Este peróxido se encuentra diluido al 50 % debido a que es un fuerte oxidante y no se quiere desperdiciar este.

Este peróxido será bombeado con la menor velocidad de la bomba, alrededor de 20 mL/min , la bomba se caracterizó previamente en [Tabla 2](#). Esta velocidad se escoge para asegurarse de que no llegue peróxido a la etapa reductiva y se consuma completamente durante el reactor CPC. Además, el peróxido de hidrógeno se empieza a bombear al tiempo de 30 minutos, esto se debe a que al principio del experimento no hay iones Fe^{2+} con los que reaccione el peróxido, por lo tanto, añadir peróxido al comienzo sería una pérdida de este mismo ya que no degradaría al contaminante.

Las muestras del experimento se toman cada 20 minutos tanto para el método colorimétrico como para el HPLC. Además, en este experimento se midió la radiación acumulada medida por el radiómetro de la planta.

Tiempo (min)	Radiación acumulada (Wh)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
20	2.4	0.149	1.261
40	5.1	0.555	4.695
60	7.9	0.619	5.237
80	10.8	0.4	3.384
100	12.2	0.491	4.154
120	15.8	0.76	6.430

Tabla 12: Resultados método colorimétrico tratamiento oxidación y reducción

Los resultados de la [Tabla 12](#) indican como poco a poco va apareciendo una mayor cantidad de iones Fe^{2+} conforme avanza el tiempo del experimento indicando que la lana de hierro los va suministrando, hasta que, se observa una disminución en la concentración de este probablemente debido a que está reaccionando en el proceso Foto-Fenton en el reactor oxidativo. Después de esa pequeña disminución, la concentración vuelve a aumentar con el tiempo.

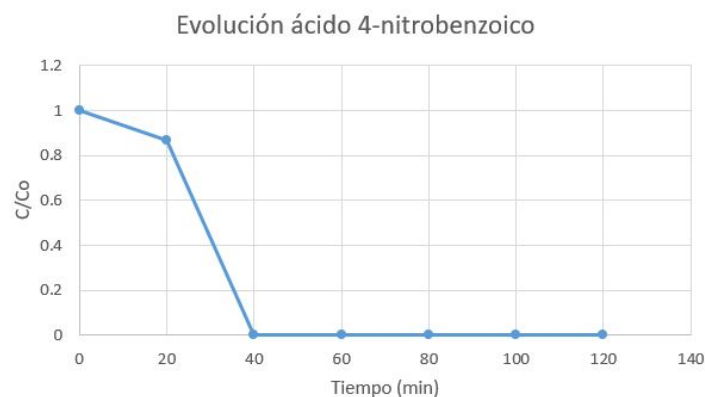


Figura 26: Evolución concentración del ácido 4-nitrobenzoico

Se observa en la [Figura 26](#) como la concentración del ácido 4-nitrobenzoico disminuye muy rápidamente, sobre todo, entre los minutos 20 y 40, esto se debe a que es en ese momento en el que se empieza a añadir peróxido de hidrógeno que degrada el contaminante.

La gráfica de la última muestra del HPLC, [Figura 27](#), indica que ya no existe ni el ácido nitrobenzoico ni el aminobenzoico, dando lugar a la formación de diversos productos oxidativos que se obtienen del proceso.

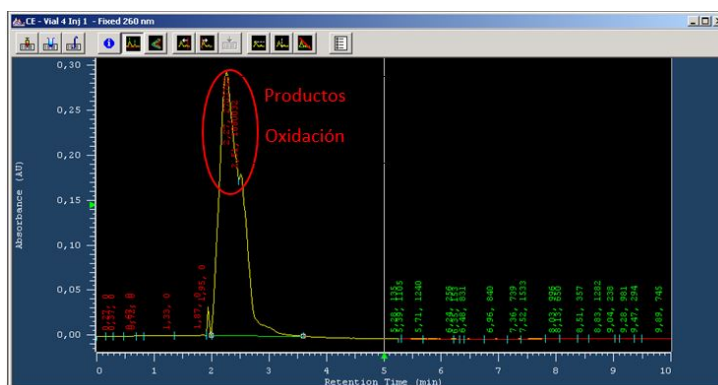


Figura 27: Gráfica HPLC

5 Conclusiones

El principal objetivo de este TFG se ha cumplido, que era el diseño de un sistema de acoplamiento al reactor tipo CPC donde se produjera una etapa de reducción, a pesar de los inconvenientes y dificultades a la hora de diseñarlo.

También se han cumplido otros objetivos como son:

- Montaje y puesta en funcionamiento de la planta piloto, demostrando que puede se pueden estudiar procesos de oxido-reducción en esta planta de una forma fácil de montar y cómoda sin presencia de fugas u otros problemas.
- Se ha conseguido demostrar que la planta piloto funciona en la eliminación de contaminantes y es una alternativa a tener en cuenta en el futuro como un método viable en este aspecto, como se puede observar en los resultados obtenidos.

Referencias

- [1] Unesco.org. (2019). Agua — Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura. [online] Available at: <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/Water> [Accessed 26 May 2019].
- [2] Blanco Gálvez, J. and Malato Rodríguez, S (1996). Tecnología de fotocátalisis solar. Almería: Instituto de Estudios Almerienses.
- [3] Unesdoc.unesco.org. (2019). [online] Available at: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000085533> [Accessed 26 May 2019].
- [4] Boe.es. (2019). [online] Available at: <https://www.boe.es/doue/2000/327/L00001-00073.pdf> [Accessed 26 May 2019].
- [5] Boe.es. (2019). [online] Available at: <https://www.boe.es/doue/2001/331/L00001-00005.pdf> [Accessed 26 May 2019].
- [6] Arques Sanz, A., Amat Payá, A., C. González, M. and Mártire, D. (2009). Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales. Alcoy: Marfil.
- [7] Vicente Candela, R. (2007). EVOLUCIÓN DE LA TOXICIDAD Y LA BIODEGRADABILIDAD DE CONTAMINANTES PERSISTENTES EN MEDIOS ACUOSOS DURANTE UN PROCESO DE FOTOCATÁLISIS SOLAR EMPLEANDO DIFERENTES TÉCNICAS ANALÍTICAS. Doctorado. Universidad Politécnica de Valencia.
- [8] De la Cruz González, N. (2013). Estudio de la contaminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados. Doctorado. Universitat de Barcelona.
- [9] Boe.es. (2019). [online] Available at: <https://www.boe.es/doue/2018/141/L00009-00012.pdf> [Accessed 27 May 2019].
- [10] Cabrera Reina, A., Casas López, J., Maldonado Rubio, M. and Santos-Juanes Jordá, L. (2014). Combinación de fotocátalisis solar con biorreactores de membrana para el tratamiento de aguas tóxicas. Madrid: Editorial CIEMAT.

- [11] Reactores Biológicos de Membrana (MBR): Una alternativa de tratamiento para la reutilización del agua. (2019). [Blog] Madrid Blogs. Available at: <https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2007/04/12/63351> [Accessed 29 May 2019].
- [12] TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES. (2019). [Blog] madrid Blogs. Available at: <https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2010/09/17/131491> [Accessed 29 May 2019].
- [13] García Vaca, M. C., García Ubaque, C. A., and de Plaza Solórzano, J. S. (2016). Estudio exploratorio del tratamiento de agua de lavado de tintas por método de electrocoagulación/electroflotación. *Revista Tecnura*, 20(47), 107-117. <http://doi.org/10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.1.a09>
- [14] Yamal Turbay, E. (2013). Efficient Operation of photo-Fenton Process for the Treatment of Emerging Contaminants in Water Solutions. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya.
- [15] Braslavsky, S.E. (2007). Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). 3rd ed. Research Triangle Park, NC: IUPAC.
- [16] Shen, J., Ou C., Zhou, Z., Chen, J., Fang, K., Sun, X., Li, J., Zhou, L. y Wang ,L. (2013). Pretreatment of 2,4-dinitroanisole (DNAN) producing waste water using a combined zero-valent iron (ZVI) reduction and Fenton oxidation process. *Science Direct*, 260, 993-1000.
- [17] Fu, F., Dionysiou, D. and Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 267, pp.194-205.
- [18] Vellanki, B., Batchelor, B. and Abdel-Wahab, A. (2013). Advanced Reduction Processes: A New Class of Treatment Processes. *Environmental Engineering Science*, 30(5), pp.264-271.
- [19] Santos-Juanes, L., García Einschlag, F., Amat, A. and Arques, A. (2017). Combining ZVI reduction with photo-Fenton process for the removal of persistent pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 310, pp.484-490.

- [20] Pey Clemente, J. (n.d.). APLICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (FOTOCATÁLISIS SOLAR) PARA TRATAMIENTO Y REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES TEXTILES. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- [21] Casado Merino, C. (2017). APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE FLUIDODINÁMICA COMPUTACIONAL AL MODELADO Y SIMULACION DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS A PARTIR DE PARAMETROS CINÉTICOS INTRÍNSECOS. Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos.
- [22] Misstear, David and Murtagh, John and Gill, Laurence. (2013). The Effect of Dark Periods on the UV Photolytic and Photocatalytic Disinfection of Escherichia coli in a Continuous Flow Reactor. Journal of Solar Energy Engineering. 135. 021012. 10.1115/1.4023179.
- [23] Ferreteria.es. (2019). Tubo de PVC Rígido - Tubos y Accesorios Pvc - Fontanería - + Ferretería - Ferretería — ferreteria online. [online] Available at: <https://ferreteria.es/ferreteria/ferreteria-y-bricolaje/fontaneria/tubos-y-accesorios-pvc/tubo-de-pvc-rigido.html> [Accessed 27 Jun. 2019].
- [24] transparente, T. (2019). Tubo de metacrilato transparente al mejor precio. [online] Mwmaterialsworld.com. Available at: <https://www.mwmaterialsworld.com/es/tubo-de-metacrilato-transparente.html> [Accessed 2 Jul. 2019].
- [25] Ub.edu. (2019). Acero bajo en carbono, 0.08 % C. [online] Available at: <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/acero-bajo-en-carbono-008-c> [Accessed 8 Jul. 2019].
- [26] Anon, (2019). [online] Available at: http://www.merckmillipore.com/ES/es/product/msds/MDA_CHEM-800646?Origin=PDP [Accessed 22 Jul. 2019].